



Afdampning og transport af flygtige stoffer i jord

Lindhardt, Bo; Christensen, Thomas Højlund

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Lindhardt, B., & Christensen, T. H. (1996). Afdampning og transport af flygtige stoffer i jord. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 1, pp. 117-130). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

4 Afdampning og transport af flygtige stoffer i jord

Bo Lindhardt og Thomas H. Christensen

4.1 Indledning

En af de måder, hvorpå vi kan blive eksponeret til flygtige organiske stoffer (VOC), i forurenet jord, er ved at disse stoffer diffundere op gennem jorden enten til udeluften eller direkte ind i bygninger. Risikoen for afdampning af VOC op i bygninger har været et væsentligt element i vurderingen af, i hvilket omfang der skulle ske oprensning af en jord/grundvandsforurening. Transporten af VOC i umættet jord er en kompliceret proces, idet den er påvirket af mange faktorer. De faktorer, som har indflydelse på fluxen er dels det enkelte stofs fysisk-kemiske egenskaber, så som damptryk og vandopløselighed, dels jordens egenskaber, så som porøsitet, vandindhold, indhold af naturligt organisk stof, samt den mikrobielle aktivitet. Endeligt har de klimatiske forhold så som nedbør, temperatur og ændring i barometerstanden indflydelse på transporten af VOC i den umættede jordzone.

I dette kapitel præsenteres der en model, som beskriver den ikke-stationære flux af VOC fra umættet jord. Sigtet med denne model er at give et værktøj, således at der kan gennemføres indledende overslagsberegninger, der kan illustrere effekten af de væsentligste parametre, som påvirker afdampningen af VOC fra jord. Der vil ikke blive diskuteret transport af gasser fra losseplads, så som CO_2 og CH_4 , og ej heller transport af gasser som følge af overtryk i kilden. Der ses også bort fra effekter af at poreluft indeholdende store koncentrationer af flygtigt organisk stof har større densitet end almindelig poreluft, hvorved der kan opstå advektiv transport pga. densitetsforskelle (svarende til hvad der observeres for perkolattransport i grundvand (se afsnit 6.2)).

4.2 Model for fluxen af VOC fra en jordoverflade

I dette afsnit præsenteres en simpel model for transporten af VOC i umættet jord. Modellen er en gengivelse af den model Jury et al. har præsenteret i en række artikler^{1,2} til beskrivelse af afdampningen af pesticider og VOC fra jord. Modellen beskriver transporten af ét enkelt VOC, der forekommer i så lave koncentrationer i jorden, at der ikke forekommer en separat fase af stoffet. Det antages:

- jorden er homogen, med hensyn rumvægt (ρ_b), porøsitet (ϵ), vandindhold (ϵ_w), og indhold af naturligt organisk stof (f_{oc}).
- fluxen af vand (J_w) er konstant eller 0.

- linear sorptionsisoterm og linear forhold mellem gas-vand koncentrationen (Henrys lov), samt at ligevægten mellem faserne indstiller sig momentant.

I et homogent porøst medie, kan massebalancen for et enkelt stof, som undergår 1.ordens nedbrydning beskrives ved:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial J_s}{\partial z} + k_1 C_T = 0 \quad 4.1$$

hvor C_T er totalkoncentrationen af stoffet pr. volumen jord (g m^{-3}), t er tiden (d), J_s er fluxen af stof pr. areal pr. tid ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$), k_1 er nedbrydningsraten (d^{-1}) og z er dybden af jord i meter. Fluxen af stof kan beskrives ved:

$$J_s = -D_a \frac{\partial C_a}{\partial z} - D_w \frac{\partial C_w}{\partial z} + J_w C_w \quad 4.2$$

hvor det første led beskriver diffusionen i poreluften, det andet led diffusionen i porevandet, mens det tredje led beskriver den konvektive transport i porevandet. C_a (g m^{-3} poreluft) og C_w (g m^{-3} porevand) er koncentrationen af VOC i henholdsvis poreluften og porevandet. D_a og D_w er diffusionskoefficienten i henholdsvis poreluft og porevand.

Forholdet mellem den totale masse i jorden og i den enkelte fase er:

$$C_T = \rho_b C_s + \varepsilon_w C_w + \varepsilon_a C_a \quad 4.3$$

under antagelse af lineære relationer mellem koncentrationen i den sorberede fase og i vandfasen (se også afsnit 2.4.7), samt mellem gasfasen og vandfasen (se afsnit 2.4.3), vil der være en lineær sammenhæng mellem totalkoncentrationen i jorden og koncentrationen i den enkelte fase:

$$C_T = R_s C_s = R_w C_w = R_a C_a \quad 4.4$$

hvor

$$R_s = \rho_b + \frac{\varepsilon_w}{K_d} + \frac{\varepsilon_a K_H}{K_d} \quad 4.5$$

$$R_w = \rho_b K_d + \varepsilon_w + \varepsilon_a K_H \quad 4.6$$

$$R_a = \frac{\rho_b K_d}{K_H} + \frac{\varepsilon_w}{K_H} + \varepsilon_a \quad 4.7$$

ved at anvende udtrykkene 4.6 og 4.7 kan den samlede flux beregnes:

$$J_s = -D_e \frac{\partial C_T}{\partial z} + v_e C_T \quad 4.8$$

hvor den effektive diffusionskoefficient er:

$$D_e = \frac{K_H D_a + D_w}{R_w} \quad 4.9$$

og den effektive vandflux:

$$v_e = \frac{J_w}{R_w} \quad 4.10$$

Ved at anvende udtryk 4.8 kan ændringen i totalkoncentrationen udtrykkes ved

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_T}{\partial z^2} - v_e \frac{\partial C_T}{\partial z} - k_1 C_T \quad 4.11$$

Diffusionskoefficienten i poreluft (D_a) beregnes ofte ved at multiplicere diffusionskoefficienten for stoffet i luft ($D_{a,luft}$) med en tortuositetsfaktor (τ_a), der beskriver hvorledes diffusionen er begrænset i poreluften, som følge af det begrænsede porevolumen og den længere diffusionsvej. Gennem tiden har der været foreslået flere udtryk for τ_a . Et ofte anvendt udtryk er foreslået af Millington and Quirk³, hvorved diffusionskoefficienten for stoffet i poreluften bliver:

$$D_a = \left(\frac{\epsilon_a^{3.33}}{\epsilon^2} \right) \cdot D_{a,luft} \quad 4.12$$

På tilsvarende vis kan diffusionskoefficienten i porevandet beregnes ud fra det samme udtryk, dog hvor det volumetriske indhold af luft erstattes med indholdet af vand (ϵ_w) og der anvendes diffusionskoefficienten i rent vand ($D_{w,vand}$).

4.2.1 Fluxen fra en forurennet jord, betinget af diffusion, infiltration af vand og nedbrydning

En typisk situation, hvor det er ønskeligt at kende fluxen, er fra et forurennet jordlag, som ligger uafdækket. Det vil f.eks. sige, hvor en jordforurening umiddelbart er blevet blotlagt ved afgravning af øvre jordlag eller hvor forurennet jord er blevet udlagt som dæklag. Det antages:

- at jorden er forurennet homogent med ét VOC, med koncentrationen $C_{T,0}$ ned til en dybde L .
- at der forekommer et uendeligt, uforurennet homogent jordlag under det forurenede jordlag.
- konvektiv vandflux.
- afdampningen fra jorden forgår gennem et stillestående luftlag med en tykkelse d , oven over dette luftlag er koncentrationen af VOC nul.

De anførte antagelser beskriver en idealiseret forureningssituation, hvilket er nødvendigt for at kunne angive start og grænsebetingelse for løsningen af ligning 4.11. Start betingelserne bliver herved:

$$\begin{aligned} C_T(z,0) &= C_{T,0} & \text{for } 0 < z < L \\ C_T(z,0) &= 0 & \text{for } z > L \end{aligned} \quad 4.13$$

Den øvre grænsebetingelse er givet ved:

$$J_s(0,t) = -h C_g(0,t) \quad 4.14$$

hvor h er en transportkoefficient ($h = D_{a,luft}/d$), hvilket er diffusionskoefficienten divideret med tykkelsen af det stillestående luftlag (d). Koncentrationsforskellen over dette lag er $C_a(0,t)$, som er koncentrationen i luft ved jordoverfladen, idet det antages, at koncentrationen af VOC i luften over det stillestående luftlag er nul. Ligning 4.14 kan udtrykkes ved totalkoncentrationen i jorden ved anvendelse af R_a og ligning 4.8:

$$-D_e \frac{\partial C_T}{\partial z} + v_e C_T = -H_e C_T \quad 4.15$$

hvor $H_e = h/R_a$.

Den nedre grænsebetingelse er:

$$C_T(\infty, t) = 0 \quad 4.16$$

Under disse betingelser kan fluxen af VOC fra overfladen beskrives ved:

$$\begin{aligned} J_s(0,t) = & \frac{1}{2} C_{T,0} \exp(-k_1 t) \left[V_e \operatorname{erfc} \left(\frac{V_e t}{\sqrt{4D_e t}} \right) \right. \\ & - \operatorname{erfc} \left(\frac{L + V_e t}{\sqrt{4D_e t}} \right) \left. \right] + (2H_e + V_e) \cdot \\ & \exp \left(\frac{H_e(H_e + V_e)t}{D_e} \right) \cdot \exp \left(\frac{H_e L}{d_e} \right) \\ & \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{L + (2H_e + rV_e)t}{\sqrt{4D_e t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{(2H_e + V_e)t}{\sqrt{4D_e t}} \right) \right) \end{aligned}$$

Ud fra dette udtryk for fluxen fra et uafdækket jordlag, kan fluxen fra forurenede jord, der er overdækket med et ikke forurenede jordlag, relativt let beregnes, så længe der er tale om den samme jordtype med samme indhold af vand m.m. Ligningerne 4.5-4.11 er under disse betingelser lineære, og superpositionsprincippet kan derfor anvendes. Hvis forureningskomponenten momentant opblandes i et jordlag fra L_1 ned til L_2 vil startbetingelserne være:

$$\begin{aligned} C_T(z,0) &= 0 & \text{for } 0 < z < L_1 \\ C_T(z,0) &= C_{T,0} & \text{for } L_1 < z < L_2 \\ C_T(z,0) &= 0 & \text{for } z > L_2 \end{aligned} \quad 4.18$$

Fluxen fra et forurenede jordlag der er dækket af et uforurenede jordlag vil være:

$$J_s(0,t) = J_s(0,t;L_2) - J_s(0,t;L_1) \quad 4.19$$

4.2.2 Fluxen fra en tildækket forurennet jord, betinget af diffusion og nedbrydning

For stoffer med høje K_H -værdier vil det stationære luftlag have minimal effekt på fluxen, og for disse stoffer vil effekten af infiltration af nedbør samtidig være begrænset. For situationer, hvor der ikke er nogen vandflux og grænselaget antages at være forsvindende vil udtrykket for fluxen fra en overdækket forurening blive reduceret til:

$$J_s = C_{T,0} \exp(-k_1 t) \sqrt{\frac{D_e^*}{\pi t}} \left\{ \exp\left(\frac{-L_1^2}{4 D_e^* t}\right) - \exp\left(\frac{-L_2^2}{4 D_e^* t}\right) \right\} \quad 4.20$$

Idet diffusionen i vandfilmen samtidigt antages for at være forsvindende i forhold til diffusionen i poreluften, kan udtrykket for den effektive diffusionskoefficient reduceres til:

$$D_e^* = \frac{D_a}{R_a} \quad 4.21$$

4.2.3 Estimation af parametre

I beregningen af afdampningen af VOC indgår der en række stoffs specifikke parameter: K_H , K_d , $D_{a,luft}$, $D_{w,vand}$ og k_1 .

K_H : Henrys konstant er temperaturafhængig, typisk halveres værdien fra 25°C til 10°C. Henrys konstant kan for de mest hyppigt forekommende stoffer findes i litteraturen⁴. De angives ofte med enhed Pa m³ mol⁻¹ eller atm m³ mol⁻¹. Disse kan omregnes til den ubenævnte fordelingskoefficient ved at dividere med $R T$, hvor R er gaskonstanten og T er temperaturen i grader Kelvin. Hvis K_H ikke kan findes, vil den kunne estimeres ud fra stoffets damptryk (p^* , Pa) og vandopløselighed (C_w^* , g m⁻³):

$$K_H = \frac{p^* MW}{C_w^* R T} \quad 4.22$$

hvor MW er stoffets molvægt. I stofkapitlerne 10-16 er K_H -værdier opgivet for en lang række stoffer.

K_d : Hvis fordelingskoefficienten mellem det sorberede og vandopløste stof (K_d) ikke kendes for den aktuelle kombination af stof og jord, kan den estimeres ud fra jordens indhold af organiske kulstof (f_{oc}) og fordelingskoefficienten mellem organisk kulstof (K_{oc}) og vand, se ligning 7.1 i kapitel 7. Der foreligger relative få litteraturværdier for K_{oc} og der er ofte relativ stor variation mellem disse. Estimeres K_d ud fra log K_{ow} , skal man være kritisk over for hvilke estimationsformel der anvendes. Estimerede værdier af K_d ud fra f_{oc} og K_{ow} kan afvige med op til en faktor 5 i forhold til eksperimentalt bestemt K_d -værdi⁵ (se også afsnit 7.4.2). For at man med rimelighed kan estimere K_d skal indholdet af OC i jorden være over 0,05-0,1% og vandindholdet skal være så højt at jordpartiklerne er dækkede med mere end 5 lag

vandmolekyler, hvilket svaret til mellem 1-3 % w/w, alt efter jordens overfladeareal. Når vandindholdet kommer under dette niveau vil stofferne blive kraftigere sorberet til selv mineraloverfladerne på jordpartiklerne (se afsnit 7.2.3).

Såvel antagelsen om en lineær sammenhæng mellem koncentrationen i poreluften og porevandet, samt mellem den sorberede koncentration og koncentrationen i porevandet gælder for fortyndede opløsninger. En række undersøgelser har dog vist, at antagelsen med rimelighed gælder op til 50 % af mætningen. Da mætning af alle tre fase indtræder samtidig, kan den total koncentration i jord, der akkurat vil give anledning til mætning, beregnes ud fra ligning 4.4 og stoffets damptryk eller vandopløselighed. Ved anvendelse af damptryk (p^* eller C_a^*) kan total koncentration, hvor der netop vil forekomme en separat fase (C_T^*), beregnes ved:

$$C_T^* = \frac{1}{R_a} C_a^* \quad 4.23$$

D_a : Diffusionskoefficienten i luft kan for en del stoffer findes i litteraturen⁶ ved 25°C. Hvis det ikke er muligt at finde værdien for et aktuelt stof, kan den estimeres ud fra diffusionskoefficient for et andet stof og forholdet mellem deres molvægt:

$$D_2 = D_1 \sqrt{\frac{MW_1}{MW_2}} \quad 4.24$$

Korrektion til den aktuelle temperatur kan ske ud fra følgende ligning⁷:

$$D_2 = D_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1.75} \quad 4.25$$

Der findes kun få bestemmelser af diffusionskoefficienten i vand ($D_{w,vand}$), hvorfor denne ofte sættes til 10^{-4} gange diffusionkoefficienten i luft⁶.

Øvrige: Ved beregning af afdampningen indgår der tillige en række jordparametre; ρ_b , ϵ , ϵ_w , ϵ_a og f_{oc} . Ud fra kendskabet til jordens rumvægt (ρ_b) kan porøsiteten (ϵ) for de fleste sandjorde og lerjorde estimeres ved at antage, at densiteten af jordpartiklerne (d_{jord}) er 2,65 g cm⁻³:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_b}{d_{jord}} \quad 4.26$$

Med kendskab til jordens vandindhold kan poreluftens volumetriske andel bestemmes ved:

$$\epsilon_a = \epsilon - \epsilon_w \quad 4.27$$

4.2.4 Andre modeller til beskrivelsen af afdampningen

Den præsenterede model for afdampningen af VOC fra umættet jord er en idealiseret model, som med rimelighed vil kunne anvendes i en række typiske situationer. Modellen bygger på en række simplificeringer, hvilket er nødven-

digst for at kunne præsentere en analytisk løsning til problemet. I litteraturen foreligger der en række modeller som beskriver mere komplekse forureningssituationer, men her beregnes fluxen oftest numerisk. Møldrup et al.⁸ har præsenteret en numerisk løsning til ligning 4.11, således at bl.a. effekter af forskellige jordlag og varierende infiltration kan beregnes. Modeller, der beskriver flux fra multikomponent forurening, f.eks. benzen, hvor der også forekommer en separat fase, er beskrevet af flere^{9,10}. Forholdet mellem diffusiv transport af VOC i selve jorden og konvektiv transport i boliger af stofferne, som er betinget af trykforskellen mellem jorden og boligen, er behandlet af Johnson and Ettinger¹¹.

4.3 Illustration af effekten af de enkelte faktorer

Skønt den anførte model for afdampningen af VOC fra jord beskriver fluxen under idealiserede betingelser, indgår der en lang række parametre:

minimum 5 stofspecifikke ($C_{T,0}$, K_H , K_d , k_1 og $D_{a,luft}$) og minimum 5 parametre for beskrivelsen af jorden (ρ_b , ϵ , ϵ_w , f_{oc} , J_w). Hertil kommer at stofparametrene er temperaturafhængige. Betydningen af de enkelte parametre for afdampning er i det følgende illustreret for 4 stoffer og 3 forskellige jordtyper, se tabel 4.1 og tabel 4.2. De tre jorder er udvalgt fra det dansk jordarkiv¹². De anførte vandindhold svarer til markkapacitet. Indholdet af naturligt organisk kulstof (f_{oc}), er anslået ud fra de opgivende værdier for humus. Disse jorde skulle repræsentere et bredt spekter af danske jordtyper: En sandjord med lavt indhold af f_{oc} , hvor poreluften udgør en relativ stor volumenandel, en lerjord med tilsvarende lavt indhold af f_{oc} , men hvor porevandet optager en større del af porøsiteten, samt en dyndjord med et meget højt indhold af f_{oc} og vand. De 4 udvalgte stoffer repræsenterer flygtige stoffer, der ofte forekommer: Flygtige stoffer som benzen og TCE samt det semiflygtige stof naphthalen.

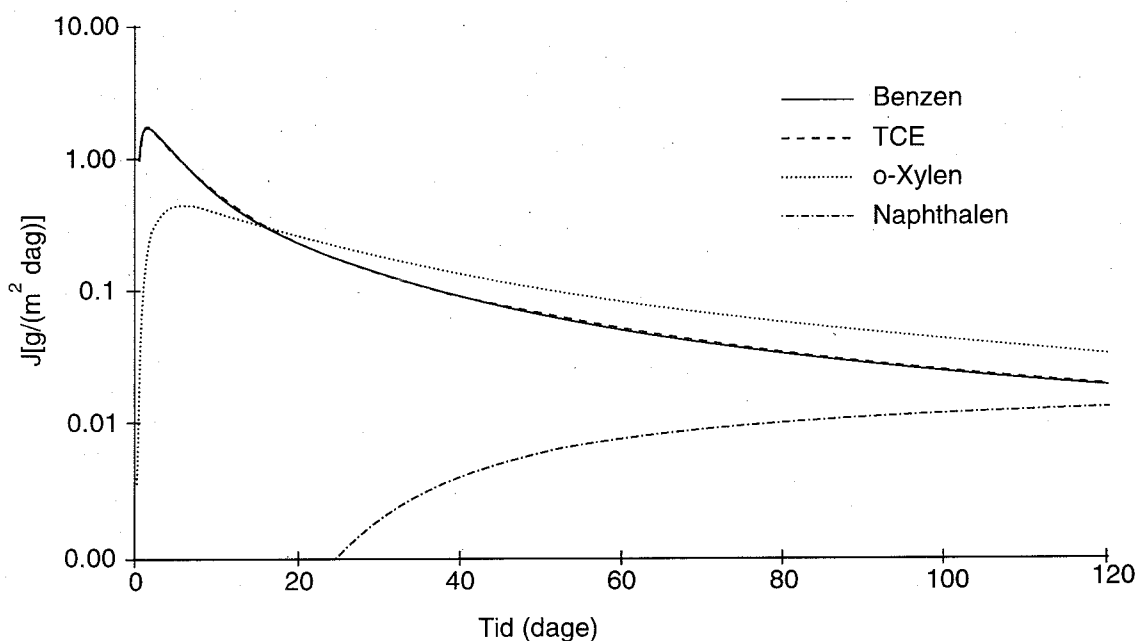
Tabel 4.1 Parametre for de tre modeljorder.

Type→	Sand	Ler	Dynd/Sand
Lokalitet→	Lundegård	Ødum	Lammefjord
Dybde, cm→	25-55	40-65	24-56
Densitet, d_{jord} , g cm ⁻³	2,66	2,64	2,55
Rumvægt, ρ_b g cm ⁻³	1,51	1,59	1,33
Porøsitet, ϵ	0,43	0,40	0,48
Vandindhold, ϵ_w (ved pF 2,0)	0,10	0,23	0,41
Poreluft, ϵ_a	0,33	0,17	0,07
Organisk kulstof, f_{oc} , %	0,1	0,1	5
τ_a	0,1411	0,0175	0,0006

Tabel 4.2 Fysisk-kemiske parametre for benzen, TCE, o-xylen og naphthalen. a) Beregnet ud fra: $\log K_{oc} = 1,04 \log K_{ow} - 0,88$. Efter Abdul et al.¹³

	Benzen	TCE	o-Xylen	Naphthalen
Molvægt, MW, g mol ⁻¹	78	131	106	128
Damptryk, p*, 25°C, Pa	13900	8000	885	10,4
Damptryk, p*, 10°C, Pa	6733		346	2,25
Vandopløselighed, C _w [*] , mg L ⁻¹	1780	1100	175	31
Henrys konstant, K _H , 25°C	0,230	0,385	0,213	0,0173
Henrys konstant, K _H , 10°C	0,140	0,192	0,126	0,0071
Log K _{ow}	2,15	2,29	3,12	3,35
K _{oc} ^a , cm ³ g ⁻¹	22,7	31,7	232	402
Diffusionskoefficient, D _{a,luft} , 25°C, m ² s ⁻¹	9,10·10 ⁻⁶	8,10·10 ⁻⁶	7,47·10 ⁻⁶	6,11·10 ⁻⁶
Diffusionskoefficient, D _{a,luft} , 10°C, m ² s ⁻¹	8,31·10 ⁻⁶	6,41·10 ⁻⁶	6,82·10 ⁻⁶	5,58·10 ⁻⁶

Til illustration af de enkelte parametres betydning er der her valgt en model situation, hvor det forurenede jordlag har en mægtighed på 1 m, og er overdækket med et lag ikke forurenat jord, på 0,5 m. Startkoncentrationen er sat til 25 g m⁻³.



Figur 4.1

Fluxen af benzen, TCE, o-xylen og naphthalen fra sandjorden. Stofferne er inkorporeret fra 0,5 til 1,5 m.u.t., startkoncentrationen er 25 g m⁻³, temperaturen er 10°C, der er ingen infiltration, ingen nedbrydning og d er 0,1 cm.

4.3.1 Effekten af stoffer

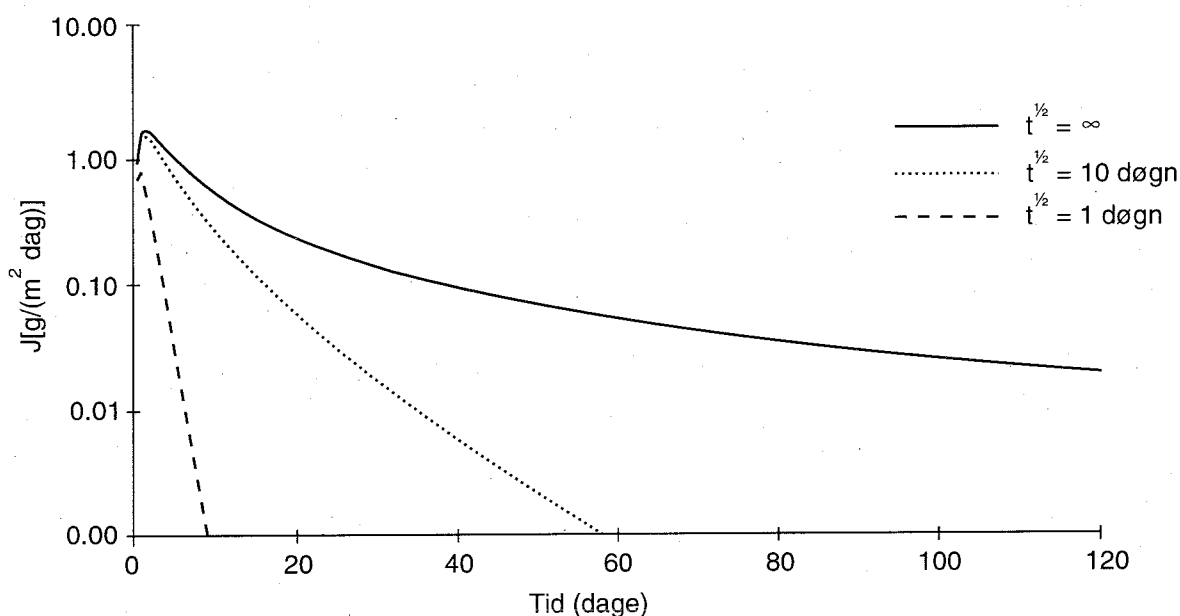
Afdampningen er beregnet ved anvendelse af ligning 4.17 for de 4 stoffer fra sandjorden i form af fluxene de først 120 dage, efter at forureningen er tilført jorden se figur 4.1. Tabel 4.3 viser de akkumulerede fluxe over perioden. I denne beregning er det antaget, at der ikke sker nogen nedbrydning. Det ses, at fluxen af benzen og TCE er den samme. Henrys konstant for TCE er højere end benzens, hvorfor fluxen af TCE skulle forventes at være højere, men samtidig er K_d -værdien højere for TCE end for benzen, hvilket modvirker afdampningen. For begge disse stoffer er afdampningen kun i ringe omfang påvirket af, at det forurenede jordlag er overdækket af 0,5 m sandjord med et relativt lavt vandindhold og lavt indhold af f_{oc} . Modsat er fluxen af naphthalen meget kraftigt reduceret af det øvre jordlag. Dette gælder faktisk over en periode, der er længere end de 120 dage, som her er simuleret. I denne modelsituation tilnærmer fluxen af de mest flygtige stoffer og det mindst flygtige stof sig hinanden efter 120 dage. Dette skyldes primært, at kilden til afdampningen af de flygtige bliver meget kraftigt reduceret over denne periode. For benzen gælder det, at efter 120 dage er 80% af den oprindelige forurening afdampet, mens det kun er 3% af naphthalenen, der er afdampet. Bemærk at fluxen af de mest flygtige stoffer falder ca. en størrelsesorden i løbet af de første 120 dage.

Tabel 4.3 Akkumuleret flux efter 120 dage, $g\ m^{-2}$.

Effekten af stof: Sandjord, 10°C, J _w = 0, t _{1/2} = ∞ og d = 0,1cm					
	Benzen	TCE	o-Xylen	Napthalene	
Akk.flux	20,3	20,4	16,1	0,8	
% af start	81,2	81,5	64,2	3,3	
Effekten af nedbrydning: Benzen, sandjord, 10°C, J _w = 0 og d = 0,1 cm					
	t _{1/2} = ∞	t _{1/2} = 10 dage	t _{1/2} = 1 dag		
Akk.flux	20,3	9,81	1,67		
% af start	81,2	39,2	6,7		
Effekten af jordtype: Benzen, 10°C, J _w = 0, t _{1/2} = ∞ og d = 0,1 cm					
	Sand, 0,1% OC	Sand, 1% OC	Sand, 5% OC	Ler	Muld
Akk.flux	20,3	6,17	1,44	10,2	0
% af start	81,2	24,7	5,8	40,9	0,0
Effekten af temperatur : Benzen, sandjord, J _w = 0, t _{1/2} = ∞, d = 0,1 cm					
	10°C	25°C			
Akk.flux	20,3	21,2			
% af start	81,2	84,8			
Effekten af stillestående luft: 10°C, sandjord, J _w = 0, t _{1/2} = ∞					
	Benzen d = 0,1 cm	Benzen d = 1 cm	Benzen d = 10 cm	Naphthalen d = 0,1 cm	Naphthalen d = 10 cm
Akk.flux	20,3	20,3	20,2	0,83	0,77
% af start	81,2	81,2	80,9	3,3	3,1

4.3.2 Effekten af bionedbrydning på fluxen

Der er mange faktorer som har indflydelse på, om der sker en mikrobiel nedbrydning af de stoffer, der giver anledning til jord- og grundvandsforurening (se kapitel 9). I situationer hvor der kan ske en afdampning af VOC fra jord, vil der omvendt ske en inddiffusion af ilt i jorden, hvorfor en vis del af jorden må forventes at være aerob. Under aerobe forhold forventes det, at de fleste kulbrinter vil blive nedbrudt af de mikroorganismer som findes i jorden (se kapitel 10 og 12), mens det er tvivlsomt om chlorerede alifater, som TCE vil blive nedbrudt (se kapitel 15). For kulbrinterne er spørgsmålet, med hvilken hastighed nedbrydningen foregår, samt om der vil forekomme en lagfase. Der foreligger et meget begrænset antal data for nedbrydningshastigheden af de enkelte stoffer, der iøvrigt må forventes at afhænge af en række andre forhold i jorden. Figur 4.2 viser fluxen af benzen fra sandjorden, hvor der er medtaget nedbrydning af stoffet.



Figur 4.2

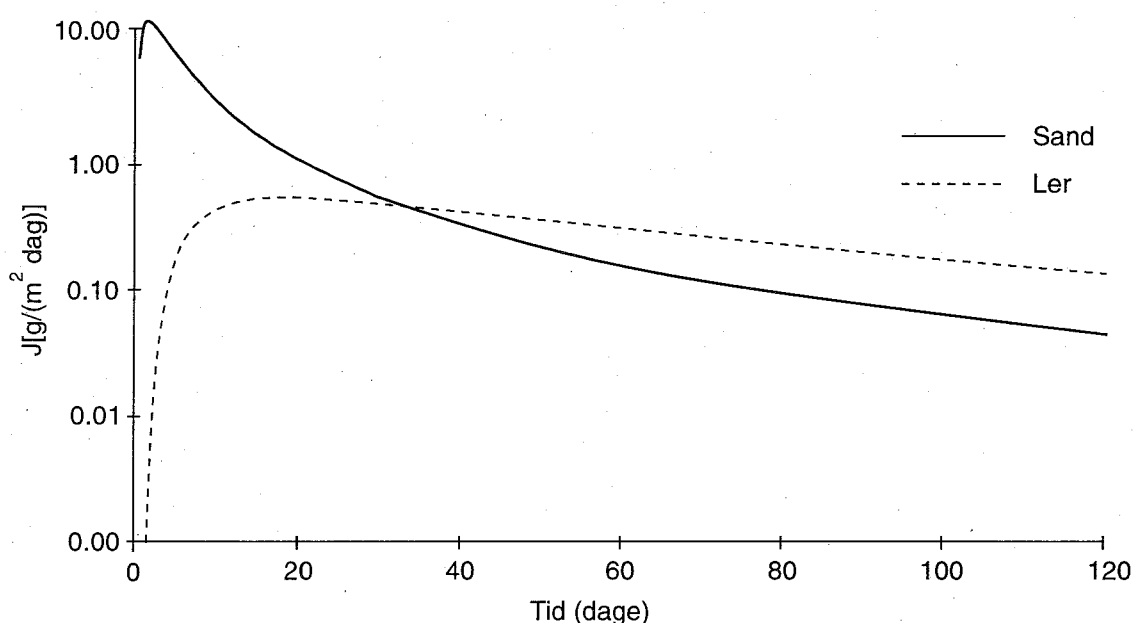
Fluxen af benzen fra sandjorden med og uden nedbrydning. Stoffet er inkorporeret fra 0,5 til 1,5 m.u.t., startkoncentrationen er 25 g m^{-3} , temperaturen er 10°C , der er ingen infiltration og d er $0,1 \text{ cm}$.

Der er anvendt en halveringstid ($t_{1/2}$) på henholdsvis 1 og 10 dage. I litteraturen er halveringstiden for benzen angivet til mellem 5-16 dage¹⁴ (se også kapitel 10). Lagfase før nedbrydningen begynder i en uforurenet topjod kan være lang ved temperaturer omkring 10°C . For en jord, der var adapteret til nedbrydningen af naphthalen, sås ingen nedbrydning af benzen inden for en periode på 50 dage⁵. Medtages bionedbrydningen i modelberegningen vil det medføre en reduktion i den resulterende afdampning af stoffet. Med en halveringstid på 10 dage, halveres den akkumulerede flux over de 120 dage, mens en halveringstid på 1 dag betyder, at den akkumulerede flux bliver 12 gange lavere.

Ostendorf and Campbell¹⁵ har vist at nedbrydningen af kulbrinter havde en væsentlig indflydelse på afdampningen fra en olieforurening, der havde bredt sig på grundvandsspejlet (4,5-5 m.u.t.). De fandt, at den mikrobielle omsætning på den pågældende feltlokalitet var styret af hastigheden af indiffusion af ilt. I laboratorieforsøg er det vist, at fluxen af naphthalen fra tjæreforurenet jord, som var overdækket med kun 5 cm sandjord, blev meget kraftigt reduceret som følge af nedbrydning⁵.

4.3.3 Effekten af jordens indhold af organisk kulstof

Afdampningen af benzen fra sandjorden og lerjorden er vist på Figur 4.3. Inden for de første 120 dage oversteg fluxen af benzen fra dyndjorden ikke $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Forskellen i afdampningen fra disse tre jorder er begrundet i forskelligt indhold af f_{oc} og forskelligt indhold af vand.



Figur 4.3

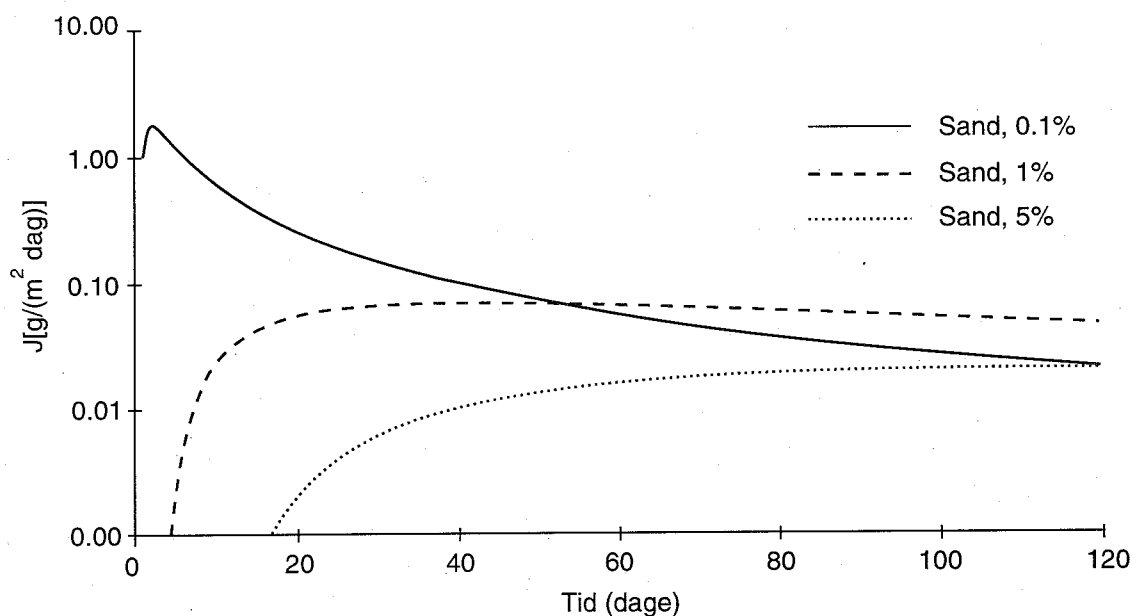
Fluxen af benzen fra sandjord og lerjord. Stoffet er inkorporeret fra 0,5 til 1,5 m.u.t., startkoncentrationen er 25 g m^{-3} , temperaturen er 10°C , der er ingen infiltration, ingen nedbrydning og d er 0,1 cm.

På figur 4.4 er vist fluxen for 3 forskellige sandjorde, hvor indholdet af f_{oc} er henholdsvis 0,1, 1 og 5 %. Den akkumulerede flux fra sandjorde med et indhold af f_{oc} på 1 % og 5 % vil være henholdsvis 33 % og 7 % i forhold til fluxen fra den samme jord med et indhold af f_{oc} på 0,1 %.

4.3.4 Effekten af jordens vandindhold

Forskellen på afdampningen fra sandjorden og lerjorden (se figur 4.3) er bl.a. begrundet i det forskellige indhold af vand. De anvendte vandindhold, svarer til markkapaciteten for de pågældende jorder, hvorfor de beregnede fluxe vil svare til den maksimale afdampning, så længe der ses bort fra betydningen af udtørring af den øverst topjord. For ikke befæstede arealer vil

jordens vandindhold ikke være konstant over året, med vil variere med nedbøren. Møldrup et al.⁷ har undersøgt betydningen af varierende vandindhold, som følge af den årlige variation i infiltrationen. I figur 4.5 er fluxen af 1,1,1-trichlorethan gengivet for konstant og varierende vandindhold, som følge af årstidsvariationen i nettoinfiltrationen.



Figur 4.4

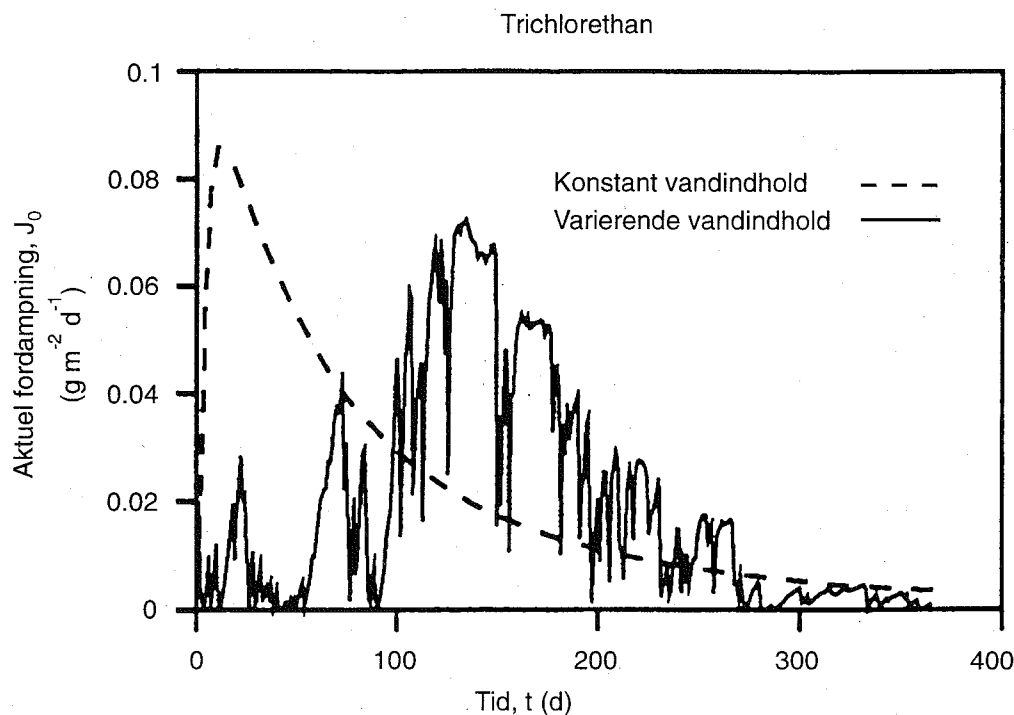
Fluxen af benzen fra sandjord med forskelligt indhold af OC. Stoffet er inkorporeret fra 0,5 til 1,5 m.u.t., startkoncentrationen er 25 g m^{-3} , temperaturen er 10°C , der er ingen infiltration og ingen nedbrydning og d er 0,1 cm.

Variationen i jordens vandindhold over året kan have en væsentlig indflydelse på fluxen, dels i form af en meget betydelige dagsvariationen, dels med hensyn til at fluxen generelt aftager.

Beregninger viser, at selve udvaskningen kun har en mindre betydning for de mest flygtige stoffer som f.eks. benzen. Betydningen af udvaskningen stiger jo mindre flygtige stofferne er. Afdampningen af naphthalen reduceres pga. udvaskning med 40% over de første 120 dage ved en nettoinfiltration på 300 mm år^{-1} .

4.3.5 Andre forhold

Temperaturændrings påvirkning af stofparametrene, K_H og $D_{a, \text{luft}}$ kan med rimelighed beregnes. Fluxen af benzen fra sandjorden er beregnet ved henholdsvis 10°C og 25°C . I tabel 4.3 gengives den akkumulerede flux over de første 120 dage. Det ses, at fluxen ved 25°C kun er steget lidt i forhold til ved 10°C . Årtidsvariationer i temperaturen resulterer i en vis variation over året, men den akkumulerede flux er ikke væsentligt forskellig fra estimater baseret på konstant temperatur⁷.



Figur 4.5

Den beregnede flux af 1,1,1-trichlorethan ($K_H = 1,46$ $K_d = 113$, $T = 20^\circ\text{C}$) gennem det 1. år efter inkorporationen i jorden fra 0,2 til 1 m.u.t., med henholdsvis konstant ($\epsilon_w = 0,375$ og $\epsilon_a = 0,12$) og varierende vandindhold, beregnet ud fra nettoinfiltrationen⁷.

Tilstedeværelsen af et stillestående luftlag lige over jordoverfladen har ingen betydning for fluxen af benzen, med det har en mindre betydning for naphthalen. Tabel 4.3 viser den akkumulerede flux, hvor det stillestående luftlag er henholdsvis 0,1 og 10 cm.

Ændringer i barometerstanden, som følge af ændring i de metrologiske forhold, vil forplante sig ned gennem den umættede zone, og hermed give anledning til sammenpresning og udvidelse af poreluften. Effekten er undersøgt for O_2 og CO_2 , men for stoffer som VOC, hvor en væsentlig del af massen sidder sorberet til porevandet og det organiske stof, foreligger der ingen undersøgelser.

4.4 Sammenfatning

Afdampningen af flygtige organiske stoffer fra umættet jord er en kompleks proces påvirket af mange faktorer, der varierer over rum og visse tillige i tid. Der er præsenteret en model, hvormed der kan foretages en indledende overslagsberegning af den ikke stationære flux af et flygtigt organisk stof. Ud fra modelsimuleringer er det vist, at afdampninger af VOC er kontrolleret af selve stoffets fysiske-kemiske egenskaber, primært K_H , K_d og $t_{1/2}$, samt af jordens indhold af f_{oc} og vand.

Henrys konstant findes i litteraturen, mens fordelingskoefficienten, K_d , med rimelighed kan estimeres når jordens indhold af f_{oc} er kendt. En rimelig sikker bestemmelse af den biologiske nedbrydning ($t_{1/2}$) er vanskelig ud fra

litteraturen. Afdampningen af VOC fra et forurenede område, kræver tillige en rimelig kortlægning af selv kilden, samt områdets geologiske forhold, idet variationen i jordens indhold af f_{oc} og vand har væsentlig indflydelse på den estimerede flux.

4.5 Litteratur

1. Jury, W.A.; W.F. Spencer; W.J. Farmer. (1983): Behavior assesment model for trace organic in soil:I. Model description. *Journal of Environmental Quality*, 12,558-564.
2. Jury, W.A.; D. Russo; G. Streile; H.E. Abd. (1990): Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resources Research*, 26,13-20.
3. Millington, R.J.; J.M. Quirk. (1961): Permeability of porous solids. *Trans.Faraday Soc.*, 57,1200-1207.
4. Ashworth, A.R.; G.B. Howe; M.E. Mullins; T.N. Rogers. (1988): Air-water partitioning coefficients of organic in dilute aqueous solutions. *Journal of Harzardous Materials*, 18,25-36.
5. Lindhardt, B. (1994): Afdampning af aromatiske kulbrinter fra tjæreforurenede jord. Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
6. Lugg, G.A. (1968): Diffusion coefficients of some organic and other vapor in air. *Analytical Chemistry*, 40,1072-1077.
7. Thomas, R.G. (1982): Volatilization from soil, W.L. Lyman (Ed.), Handbook of chemical property estimations methods. McGraw-Hill, N.Y.
8. Moldrup, P.; T.G. Poulsen; D.E. Rolston; T. Yamaguchi; J.Aa. Hansen. (1994): Integrated flux model for unsteady transport of trace organic chemicals in soils. *Soil Science*, 157,-137-152 .
9. Copracioglu, Y.M.; A.L. Baehr. (1987): A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products; 1. Theoretical considerations. *Water Resources Research*, 23,191-200.
10. Baehr, A.L.; Y.M. Copracioglu. (1987): A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products; 2: Numerical solution. *Water Resources Research*, 23,201-213.
11. Johnson, P.C.; R.A. Ettinger. (1991): Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings. *Environmental Science & Technology*, 25,1445-1452.
12. Hansen, L. (1976): Jordtyper ved statens forsøgsstationer. *Tidsskrift for Planteavl*, 80,742-758.
13. Abdul, A.S.; T.L. Gibson; D.N. Rai. (1987): Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 4,211-222.
14. MacKay, D.; W.Y. Shiu; K.C. Ma. (1992): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Vol 1. Lewis Publishers, London.
15. Ostendorf, D.W.; D.H. Kampbell. (1991): Biodegradation of hydrocarbon vapors in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, 27,453-462.